

УДК 546.302.86:535.34

**ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ИЗОТРИТИОНДИТИОЛАТОЦИНКАТА
ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ**© 2009 Г. Ю. Василец¹, Д. Л. Каменский², Э. П. Николова², М. Кайнакова³

Исследованы магнитные свойства методами статической и динамической магнитной восприимчивости, температурная зависимость теплоемкости порошкового образца $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$. Данное вещество проявляет слабый (~ 8 %) парамагнетизм на фоне значительного ($6.1 \cdot 10^{-4} \text{ ед} \cdot \text{моль}^{-1}$) ланжевенского диамагнетизма. Сделан вывод о наличии в системе экситонных уровней со спиновыми состояниями 0 и 1.

Ключевые слова: изотритиондитиол, экситон, магнитная восприимчивость, теплоемкость.

Введение

Комплексы изотритиондитиола [1] (dmit: 1-тион-2,3-дитиоло-4,5-дитиолат) в последние десятилетия являются объектами тщательного изучения в области физики и химии твердого тела. На основе 1,2-олефиндитиолатных координационных соединений возможно получение синтетических металлов и сверхпроводников, фотохромных материалов, материалов нелинейной оптики и спиновых лестниц [2]. Плотные меж- и внутримолекулярные контакты S...S, а также специфика упаковки анионов в $\text{Kt}_x[\text{M}(\text{dmit})_2]$ (Kt – внешнесферный катион, М – центральный атом, $0 \leq x \leq 2$) в кристаллической решетке, приводят к большому разнообразию структур – от квазидвумерных до квазитрехмерных [3].

Экспериментальная часть

В работе исследовались магнитные свойства изотритиондитиолатоцинката тетрабутиламмония (рис. 1):

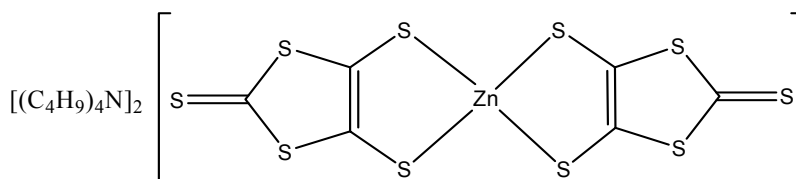


Рис. 1. Графическая формула $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$

Готовый комплекс, полученный по методике [4], был очищен перекристаллизацией из ацетонового раствора. Для получения поликристаллического образца соль из раствора в ацетоне осаждалась добавлением воды, в которой $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ нерастворим. Цвет комплекса – интенсивный темно-вишневый, как и цвет простых солей Kt_2dmit .

Измерения магнитной восприимчивости образца были проведены на оборудовании Quantum Design MPMS в интервале температур от 2 до 300 К в поле 100 мТ и на спектрометре фирмы Jeol на частоте $1 \cdot 10^{10}$ Hz. Температурная зависимость теплоемкости получена на оборудовании Quantum Design PPMС в интервале от 2 до 300 К в магнитных полях 0 и 9 Т.

Обсуждение результатов

Кристаллическая структура этого комплекса была подробно исследована и охарактеризована в работе [5]. Элементарная ячейка содержит 4 аниона $[\text{Zn}(\text{dmit})_2]^{2-}$, которые изолированы друг от друга объемными катионами. Это объясняет отсутствие электропроводности.

Так как комплекс содержит катион с закрытой оболочкой, то естественно, что он должен проявлять диамагнитные свойства. Измерения температурной зависимости статической вос-

¹ Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина 61077; Харьков, пл. Свободы, 4, vasilets@univer.kharkov.ua

² Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина 61108, пр. Ленина 47, Харьков

³ Университет П.Йо. Шафарика в Кошице, Словакия

приемчивости выявили парамагнитную составляющую поликристаллического образца, которая воспроизводится от синтеза к синтезу (рис. 2).

Парамагнитную часть магнитной восприимчивости определяли, предполагая, что диамагнитная часть не зависит от температуры, а зависимость парамагнитной составляющей подчиняется закону Кюри. Это предположение представляется разумным, так как при малой величине парамагнитной компоненты взаимодействие между локализованными спинами пренебрежимо мало. Можно предположить, что парамагнетизм обусловлен несовершенством кристаллической решетки или парамагнитными примесями.

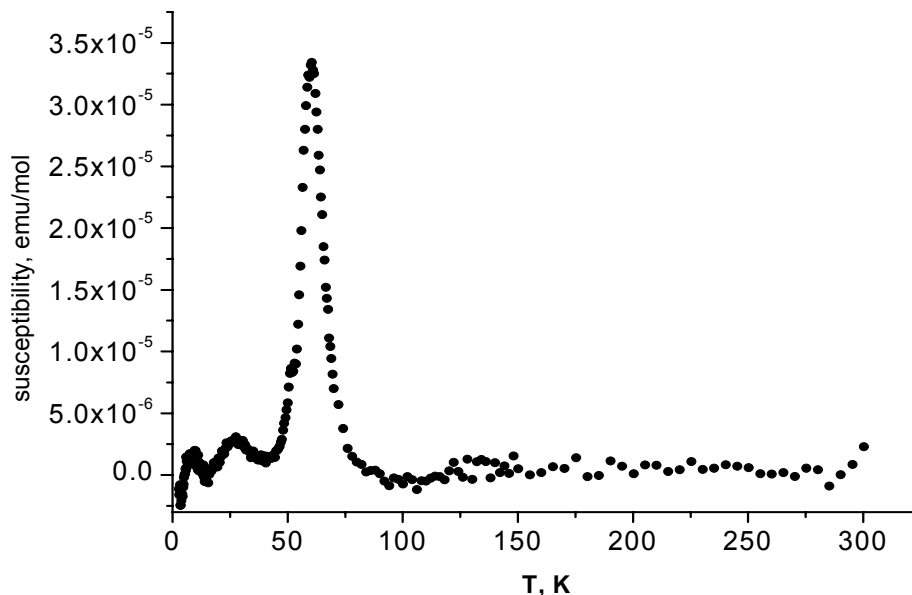


Рис. 2. Парамагнитная часть магнитной восприимчивости $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$. Диамагнитный вклад и подчиняющийся закону Кюри парамагнитный вклад вычтены из общего сигнала

Таким образом, константа Кюри примесного парамагнетизма составляет $2.12 \cdot 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, что соответствует вполне приемлемому количеству парамагнитных примесей 6 %. А температурно-независимый диамагнитный вклад $5.31 \cdot 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ удовлетворительно согласуется с теоретически рассчитанным по схеме Паскаля ланжевенновским диамагнетизмом.

Примеси формируют низколежащий акцепторный уровень вблизи валентной зоны, что дает возможность существованию термовозбужденным экситонам [6] типа Френкеля или Ванье-Мотта [7]. Как и в случае изолированной молекулы, переход в мультиплетное состояние из основного синглетного запрещен по спину также и для кристалла, однако, этот запрет снимается благодаря спин-орбитальному взаимодействию и переход происходит с небольшой вероятностью [8].

Экситоны Ванье-Мотта, взаимодействуя с магнитным полем, подвержены аннигиляции. Например, два триплетных экситона аннигилируют в один синглетный по схеме [9,10]:

$$(T + T) = S,$$

где T – триплетный экситон, S – синглетный экситон.

Этой схемой можно объяснить особенности магнитной восприимчивости в области 20, 28 и 60 К. При температурах же около комнатной подъем кривой восприимчивости, скорее всего, означает возбуждение высоколежащих мультиплетных состояний. Нагревание вещества выше 60 °С не имеет смысла, так как при этой температуре изотритиондитиолат-анион подвержен изомеризации – перегруппировке Штаймекке – в несимметричный тритиондитиолат-анион [4].

Такое пояснение наблюдаемых эффектов авторы считают наиболее простым, но неполным. Попытки описать максимум в области 60 К на кривой статической восприимчивости моделью

Гайзенберга-Дирака-Ван Флека [11,12], как для обменно-связанных кластеров, дают неудовлетворительный результат.

Интенсивность слабого сигнала ЭПР (рис. 3) для $[\text{NBu}_4]_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ заметно снижается с ростом температуры от 75 К до 250 К на фоне неизменной статической восприимчивости в этой же области. Этот факт может быть вызван по двум причинам: первая - электронный парамагнитный резонанс включает в себя не только спиновые переходы, но и влияющее на эти переходы спин-решеточное взаимодействие, вторая – при охлаждении добротность резонатора растет. С другой стороны, ширина линии неизменна; таким образом, рост интенсивности ЭПР-линии с понижением температуры связан с ростом добротности резонатора. Сам сигнал в дифференциальном виде расщеплен надвое, и представляет собой отклик системы с анизотропным g – фактором (g – фактор из эксперимента равен 2.0020, что близко к значению для свободного электрона). Резонансное поле составляет 0.32 Т.

В спектре ЭПР также присутствуют шесть слабоинтенсивных линий, которые обусловлены нахождением в резонаторе небольшого количества оксида магния с примесью (около $1 \cdot 10^{-2} \%$) оксида марганца (Mn^{2+} , $S = 5/2$), использованного для точного измерения величины магнитного поля.

Интерес представляет также температурная зависимость теплоемкости порошкового образца (рис. 4), измеренная в полях 0 и 9 Тл. В низкотемпературной области, ниже 50 К, кривая прекрасно аппроксимируется моделью Дебая ($C_V \sim T^3$).

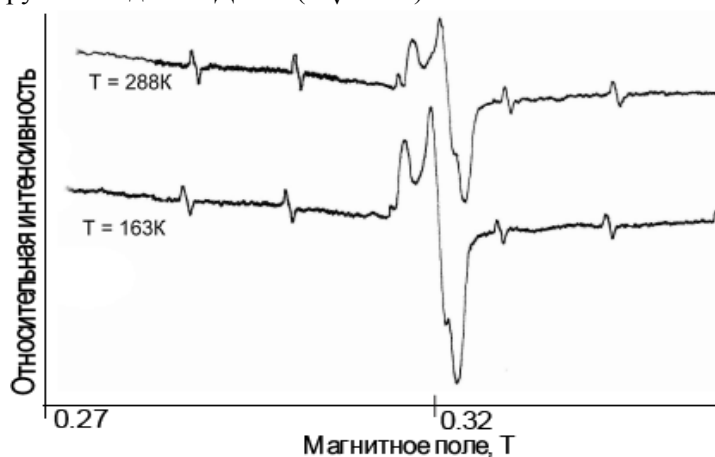


Рис. 3. Спектры электронного парамагнитного резонанса для порошкового образца. Кривые в температурном промежутке 288 – 163 К не приведены.

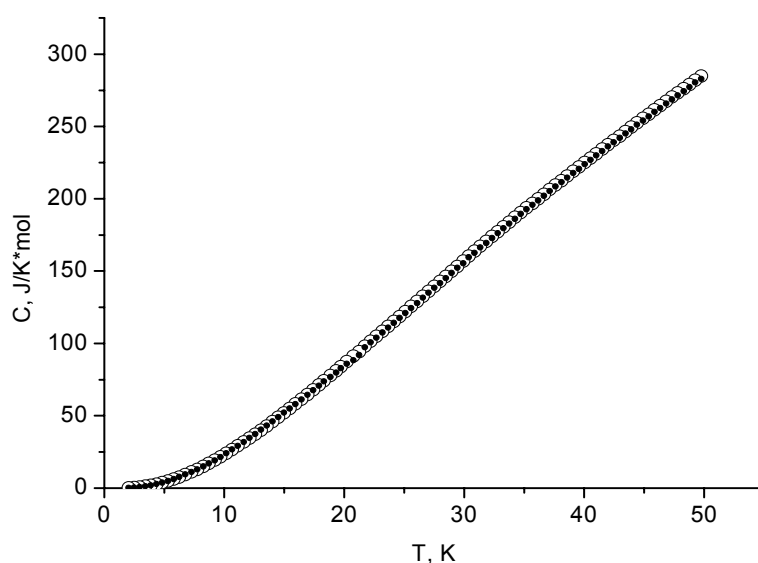


Рис. 4. Кривая теплоемкости порошкового образца в магнитном поле: • – 9 Тл, ○ – 0 Тл

Особенностей, типа аномалии Шоттки, обусловленных спиновыми переходами, в низкотемпературной области на кривой не обнаружено. От магнитного поля теплоемкость, как показывает эксперимент, не зависит. Следует в этой связи указать на то обстоятельство, что основной вклад в C_V обусловлен тепловыми колебаниями кристаллической решетки, а спиновая составляющая по сравнению с ним мала и может быть замаскирована. К тому же, величина максимума на кривой статической магнитной восприимчивости составляет около 8% от величины температурно-независимого диамагнитного вклада. Поэтому, нельзя исключать существования спиновых состояний с различным S .

Заключение

Вещество обладает слабыми парамагнитными свойствами с аномальным поведением в области температур до 75 К и выше 250 К. Авторы приписывают это явление образованию триплетных экситонов. Для подтверждения этого вывода необходимы детальные исследования электронного парамагнитного резонанса, а также температурной и полевой зависимости магнитного момента данного вещества. Поведение в магнитном поле диэлектрика и, казалось бы, типичного диамагнетика вызывает неподдельный интерес с точки зрения классических понятий о магнетизме твердых тел.

Работа в направлении изучения магнетизма анион-радикальных солей изотритиондитиола с переходными металлами продолжается.

Благодарности

Авторы работы выражают глубокую признательность и благодарность за ценные замечания и обсуждение результатов д-рам физ.-мат. наук Андерсу А.Г., Кутько В.И., д-ру Фехеру А., д-ру хим. наук Стародубу В.А. и канд. физ.-мат. наук Каплиенко А.И. Отдельная благодарность Grant Agency VEGA (грант No. 1/0159/09) за финансовую поддержку в проведении эксперимента по магнетизму.

Поступила в редакцию 21 марта 2009 г.

Г. Ю. Василец, Д. Л. Каменський, Е. П. Ніколова, М. Кайнакова. Особливості поведінки ізотритіондитіолатоцинкату тетрабутиламонія в магнітному полі.

Досліджені магнітні властивості методами статичної й динамічної сприйнятливості, температурна залежність теплоємності порошкового зразка $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$. Дана речовина виявляє слабкий ($\sim 8\%$) парамагнетизм на фоні значного ($6.1 \cdot 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$) ланжевенівського діаманетизму. Зроблено висновок про наявність в системі екситонних рівнів із спіновими станами 0 та 1.

Ключові слова: ізотритіондитіол, екситон, магнітна сприйнятливість, теплоємність.

G. Y. Vasilets, D. L. Kamenskyi, E. P. Nikolova, M. Kajnakova. Peculiarities of bis(tetra-n-butylammonium) bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato)zinc(II) behaviour in magnetic field.

Magnetic properties of powder $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ were investigated by electronic spin resonance and magnetic susceptibility methods and by heat capacity temperature dependence. The compound have weak ($\sim 8\%$) paramagnetism with significant ($6.1 \cdot 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$) Langeven diamagnetism. There are singlet and triplet excitonic states in discussed compound.

Keywords: isotrithionedithiolate, exciton, magnetic susceptibility, heat capacity.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).